低温 4 軸 X 線回折装置

東北大学金属材料研究所 渡辺洋右, 豊田直樹

Yousuke WATANABE and Naoki TOYOTA: Low-Temperature 4-circle X-ray Diffractometer

Low-temperature 4-circle X-ray diffractometer is briefly discussed. The following important problems are described: the balance of weight during χ -axis rotation, the movement of the center of the specimen position with temperature, the adhesion of specimen to the low-temperature holder and troubles in using the closed-cycle cryogenic refrigerator etc.

1. はじめに

低温 X 線に関する〔実験室〕解説記事は、鹿児島および三次によるもの（1978-5月号）と木戸および今野によるもの（1980-4月号）のみである。鹿児島等の記事は液体フロー型クライオスタットを使用した 2 軸回折装置であり、木戸等の記事は液体窒素吹付け型の 4 軸装置である。前者は単結晶用には適さないし、後者は温度が 100 K 止まりとなる。ここではこれらに重複しない範囲で、He ガス循環方式クライオポンプを使用して 10 K まで測定可能な単結晶 4 軸 X 線装置について述べる。岩崎博先生（現高エネルギー研）の提案で著者等が低温 X 線実験に着手したのは 1985 年、最初の論文を書いたのは 1988 年であり、動かすまでに 3 年以上を要したわけである。

2. 測定装置について

著者の使用している装置全体の写真を第 1 図に示す。クライオポンプはダイキン工業製(型番 UV 202, 最低温度 10 K)であり、クレードルおよびゴニオメータは Huber 社製 (CN. 511.1 および 422) のものを使用している。著者等の知る範囲でその後低温装置を購入された場合も大体同様で、ほぼ標準的な構成と思われる。検出および制御系を含むブロックダイヤグラムを第 2 図に示す。以下に現在保有している装置についてユニークと思われる

第 1 図 低温 4 軸 X 線回折装置

る点について重点的に述べるが、低温関係に話題を限定すると全体像が理解しにくくなるので、周辺についても極く簡単にふれる。

入射 X 線系

X 線発生装置は出力 2 kW の封入管球形(理学電機 CN. 4027A1)を使用しているが、管球保持台はモノクロメータ回転軸を中心として回転可能とし、さらに x, y, z 軸方向に並進可能なように移

第2図 全体構成ブロック図

動機構をつけた。本装置の特徴はコリメータとモノクロメータを一体化させ、ゴニオメータの入射アーム上のスライド台に両者を固定する方式としたことである。これは次に述べるゴニオメータのカウンターアーム上に試料センタリング用望遠顕微鏡をのせ試料中心とコリメータ中心の一致を確認するために好都合であった。

クライオスタット、クレードルおよびゴニオメータ結合系

全体の概略を第3図に示した。全長550mm、重量9kg*のクライオスタットをクレードル**に搭載するためには χ 軸回転バランスを取る上で苦労があり対策を施した。まず3m直上の天井からバネ吊り(引き上げ弾性力約3.5kgW)を行い、さらに鉛バランサー(10kg)を取付けた。これにより χ 軸の実用最大傾斜角は 50° となった。この際バネとクライオスタットの結合部を円滑にして角度エラーが入らぬようにしなければならない。著者等の実験室は幸い天井高さが4.5mと高く、一端は天井にバネが自由回転できるカラビナで支持し、他端はクライオスタットの自由回転と傾斜が可能な自在接手を使用した(日本ボールジョイント製)。支持バネは長い一本ものより15cm程度の短いものを多数使う方がよい。それは難しい計算をしなくても適当にバネ数を増減しながら χ 回転して最も適切なバネ数、したがって引き上げ弾性力を選択すればよいからである。クライオスタットには2本のHeガス配管、真空ホース、電源あるいはセンサー検出用ケーブル等が付属している。 ϕ , χ 回転等によってクライオスタットやクレードルに力が加わらぬように、Heガス配管は第3図に示す

第3図 クライオスタット概略図

ようなナイコイルホースとユニバーサルジョイントを介して力を逃がしている。真空配管としてはポンプからメタルフレキシブルチューブで接続するとしても、最後は通常の1mのゴム管を使用した方がよい***。そして著者等はこれ等すべてをやはりバネ吊りとしている。その理由は意外な状況発生でケーブル類を引っ掛けて力が加わったりすることがあるからである。 χ , ϕ の許容回転角度範囲はこれらガス配管の取付け方や4軸相互の角度関係に依存するため、ハード的なリミッターでは制御不可能で、コンピュータによるソフトリミッターが実際にはより重要となる。そこで測定の際はまずいろいろな状況を考慮して実測したり

* 現在では小型軽量のものが市販されている。

例 Air Products and Chemicals, Inc. CS201

** 購入の際の注意事項として Huber のクレードルを使用する場合 χ 軸を 180° 回転してクライオスタットを搭載する。したがってデータ点は 0° でなく 180° に設置して製作してもらう必要がある。著者等は後でこれが判明しドイツまで送り返したりして時間を浪費した。

*** 著者等は最初真空配管を全てメタルフレキシブルチューブとしていたが、無理な力が働いたらしく ϕ 回転のデータ点を壊した。

ミッタ角度ファイルをモータ角度ファイルと共に毎回読み込んで安全確認してからスタートさせている。

ここで角度エラーについて一言する。著者等の装置では朝電源スイッチを入れて夜終了の際角度チェックをするが、正常であれば角度目盛以内即ち 2θ , ω であれば 0.001 度以下, χ , ϕ では 0.005 度以下に収まる。しかしいつも正常とは限らず異常が発生する場合もある。しかしその原因はほとんどソフトウェアによる。著者等の装置は手作りのインターフェイス（しかも最初の製作で多分最後）でその上低温装置でバネ吊りや配管が接続しているが、それですらハードウェアが原因することは少ない。よくあるのは、カウンター走査していてエラーが発生する場合で、この場合はステップ角を変更してみると判明する。ソフトウェア上の対策としては 1 パルス当たりのステップ角以下は四捨五入できるように、一旦小角度部分を 100 倍なり 1000 倍してからこの処理をする。最初これがわからずエラーが発生するとハードウェアに原因すると考えたため、著者のボードは今でもハンダ付けの修正だらけである。勿論ハード的に発生する場合もあるが、それはモータドライバの電源スイッチを入れた時とか、無理な力がクライオスタットに加わっている場合である。

X線窓材について

通常 Be を使用しているが、最近新素材としてカーボン繊維が登場した。Be と比較して安価、散乱散乱が少ない等が指摘されている。著者等には使用経験がないが検討に値する⁹⁾。

クライオスタットの上下調節移動

測定温度に依存して、クライオスタットは伸縮する（室温 - 10 K で約 0.7 mm）。したがって温度を変えて測定する際、試料中心をクレードル回転中心と一致させる必要上から、クライオスタットを外側より上下に移動させる機構は不可欠である。著者等の装置での測定例を第 4 図に示す。これは装置固有のものであるから、まず最初に測定しなければならない。この際注意すべきことは、目標温度に到達しても、クライオスタット全体としての熱容量は大であるため位置が安定するまでかなりの時間を要するということである。第 4 図に記入した数値は各温度間で平衡状態に至るまでの所要時間(分)を示している。最初急激に収縮し(ク

第 4 図 試料センター位置の温度依存性
数字は各温度間で平衡位置に達するまでの所要時間(min)を示す。

ライオポンプは常時フル回転し、温度変化は入力ヒータ電力制御によるため) 100 K 位で一定となる。第 3 図に示すように著者等は第 2 ステージの直上にヒータ線を巻き付けているが、試料近傍にヒータ線を配置すればこの効果は小さくなる。しかしそれが良いものかどうか著者にはよく分からない。この上下移動を行う際にセンタリングを狂わせないでいかに実行するかが低温実験の第 1 のポイントである。著者の経験ではまず上下移動機構のクランプ締め付け力を一定にすることが必要で精密なトルクレンチ（著者は通常 60 kgf・cm と固定）で確認する。次に昇温より降温サイクルの方がよりセンタリングエラーは小さい。その理由はクライオスタットを持ち上げるより、降下させる方が重力に逆らわない分余計な力が不要のためである。著者の経験では温度降下測定のみであれば、大体 0.05 mm 範囲内に収まるが、昇温サイクルを含めると 0.1 mm を越えることがあるし、まずどの程度のエラーになるかは予測できない。いずれにしても昇温サイクルを含めた場合は、実験終了したらシュラウドを取り外してセンタリングエラーチェックは欠かせない。適切な上下機構を考案すれば低温実験の困難さはかなり解消する。

試料ホルダー系

第 3 図に示す様に測定試料は 1 mm ϕ のサファイヤ針（小倉宝石）の先端に GE #7031 等の接着剤で取付ける。サファイヤ針は第 2 ステージにインジウムシール接合した銅ホルダーに取付けられ、これらは Be 容器（肉厚 0.25 mm, 内径 24 mm, 高

さ 40 mm) に真空雰囲気中で収容されている。その外側はアルミニウム製の外径 38 mm のラジエーションシールドと外径 48 mm の真空シュラウドで構成され、何れも X 線透過能を良くするため 0.5 mm 厚の Be 窓が付けられている。温度センサーとして Si (Lake Shore Cryo. CN. DT-500-CU-36) を使用し、Be 容器内の銅ホルダーに取付けられている。温度コントローラ (Lake Shore Co. CN. DRC-80 C) はセンサーと共に温度校正済みのものを購入した。温度可変用のヒータとして、0.1 mm ϕ のマンガニン線 28 Ω を第 1 ステージと第 2 ステージの中間部分に巻き付けた。このヒータ線の熱出力をコントローラで制御 (最大 25 W) して温度調節を行う。真空系はロータリポンプと油拡散ポンプの組み合わせとなっており、排気速度 200 l/min で測定中における真空度は 1×10^{-5} Torr 程度である。なお試料サイズは 0.1 mm オーダの微結晶を使用するが、特に 5 mm 程度の大きな試料であれば X 線回折と同時に電気抵抗を測定することが可能のように端子配置を設けている。

試料の接着

低温実験の第 2 のポイントは試料をいかに上手にサファイヤ針に接着するかという点である。これは特に試料が低温でフォノンのソフト化を生じる場合に大切である。また今の場合 4 軸装置であるから、試料は微小で接着剤の影響は極めて大きい。著者等の経験した事例を文献 7) の Fig. 3 (a) と Fig. 4 に示した。この場合不適切な接着は転移温度を著しく上昇させる。キーポイントは接着剤の使用は必要最小限度にして、サファイヤに接する試料底面部分のみに塗布し、試料側面には付着しないようにすることである。接着剤としては GE # 7031 を使用している。スタイキャストもよく知られているが、希薄溶液にならないため微小試料用には適さないと思う。

クライオポンプ使用における温度トラブル

正常であればポンプを起動してから大体 1 時間で 10 K となる。測定例を第 5 図に示す。50 K 位までは時間に比例した温度降下を示すがそれ以下から急激な温度降下を示す。これより速度が遅くなるようであれば何かトラブルが存在する。その原因は大抵の場合循環 He ガスの汚染による。したがってガス汚染を回避することが必要である。低温専用機であればよいが大抵は多目的用で高温あ

第 5 図 クライオポンプの冷却特性

るいは室温用にも使用するから止むを得ず外することになる。その他にナイコイルホースから不純ガスが発生しているためと業者から聞かされている。もしこれが本当だとすれば今の方式ではガス汚染は避けられない。クライオスタートに負荷のかからない柔軟かつガス発生のないフレキシブルホースの開発が低温 X 線実験の第 3 のポイントである。体験から He ガス汚染が進行すると以下の症状が現われる。初期段階では冷却速度が低下し、次は最低温度に到達しないか、しても長続きせず温度が上昇に転じる。また極端な場合異常音が発生する。こんな状態になるのはクライオポンプ内で不純ガスを収集固化するためで即刻中止して、温度を室温にもどした後クリーニングを行う。クリーニング法は購入製品マニュアルに記載されている。ただここで注意されるのはクリーニングの際製品によってクライオポンプ内を真空排気しても構わないものと、真空排気不可としている製品があることである。勿論ユーザとしては排気可能な方が便利であるが差異の生じた理由の納得のゆく説明が未だ業者からは得られない。なおポンプを運転して冷却されない原因としてガス汚染の他に真空中に原因する場合もある。このときは高温側 100 K 位までは順調に冷却するが、それ以下では冷却速度が遅くなると共にシュラウドに露が付着することで直ちに判明する。

試料周辺雰囲気

一般に熱交換をよくするためには He ガスを封じ込むのが最もよい⁵⁾。しかし試料、センサーおよびその密閉収容容器を一体化して低温ステージに取付ければ真空雰囲気でも構わない^{3, 6)}。

検出および制御系

全体の構成は第2図に示した通りである。X線検出器としてシンチレーションとSSDが使用可能でソフトウェアメニュー上から簡単に選択可能である。全体を制御するパーソナルコンピュータとしてNEC-PC9801-F2を使用し、OSとしてMS-DOS、言語としてPASCALを採用し、計測、解析ソフトウェアをプログラミングした。

3. 謝 辞

単結晶低温X線回折実験を開始するに際し岩崎博（現高エネルギー研）、武藤芳雄両先生（東北大学名誉教授）には非常にお世話になり感謝する次第である。低温実験を始める際寺内暉先生（関西学院大）に色々と御教示を受けた。実験に当たっては橋本真也（現原研）、大嶋建一（筑波大）両氏から有益なる討論と御助言を頂き、また仁木工芸の伊藤直徳氏には購入の際に便宜を図って頂き感謝する。

補足文献

紙面が限られているため以下の文献で補充して下さい。

1) 全 般

R. Rudman: Low-Temperature X-ray Diffraction-Apparatus and Techniques, (Plenum Press, New York and London, 1976)

前田裕司：高良和武編，実験物理学講座，X線回折 p. 529-542, (共立出版 1988)

2) 標準的装置構成

K. Henriksen *et al.*: J. Appl. Cryst. **19**, 390 (1986) R. Moret *et al.*: Europhys. Lett. **4** (3), 365 (1987).

3) 温度校正

P. Coppens *et al.*: J. Appl. Cryst. **7**, 315 (1974).

4) Be円筒シュラウドの吸収補正とセンタリング

J. Albertsson *et al.*: J. Appl. Cryst. **12**, 537 (1979)

5) Heガス封入とカウンター保護

A. Filhol *et al.*: J. Appl. Cryst. **13**, 343 (1980).

6) 試料温度計算

S. Samson *et al.*: J. Appl. Cryst. **13**, 425 (1980).

7) 接着効果及び試料センター位置の移動

Y. Watanabe *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 2218.

8) 低温相変態に伴うドメイン形成と回折効果

Y. Watanabe *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 2763.

9) X線窓材としての炭素繊維(CFRP)

斉藤他：日本結晶学会 1990年度年会講演 p-87.